

09.05.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-062281

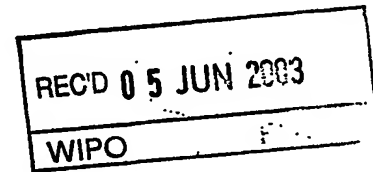
[ ST.10/C ]:

[ JP2002-062281 ]

出 願 人

Applicant(s):

日本化薬株式会社

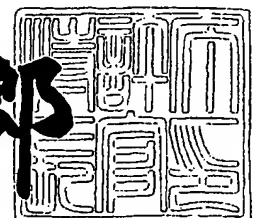


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3012816

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NKD1709  
【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09B

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市日進町 2 - 1 6 3 9 - 1

【氏名】 加藤 芳則

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県流山市西松ヶ丘 1 - 1 9 - 4

【氏名】 山口 勲

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

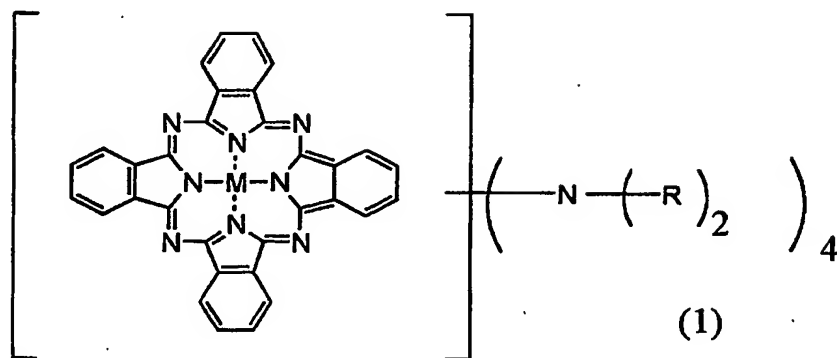
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フタロシアニン化合物、水性インク組成物及び着色体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）

【化1】



〔式（1）中、Rは各々独立に、カルボキシエチル基、アシル基または水素原子を表すが、少なくとも1つはアシル基であり、また、少なくとも1つはカルボキシエチル基である。Mは金属原子を表す。〕

で表される、フタロシアニン化合物またはその塩。

【請求項2】 Mがニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、鉄またはコバルトである請求項1に記載のフタロシアニン化合物またはその塩。

【請求項3】 前記式（1）中、Rが置換基を有していても良い飽和または不飽和の分岐、鎖状または環状のアルキルカルボニル基、置換基を有していても良い飽和または不飽和の分岐、鎖状または環状のアルキルスルホニル基、置換基を有していても良いベンゾイル基又は置換基を有していても良いスルホニル基からなる群から選ばれた1種のアシル基である請求項1または2に記載のフタロシアニン化合物またはその塩。

【請求項4】 金属原子が銅である請求項1から3のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩。

【請求項5】 水に対する溶解度が2重量%以上である請求項1から4のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物の塩。

【請求項 6】 アミノフタロシアニン類に対しアシル化及びカルボキシエチル化を施して得られるフタロシアニン化合物またはその塩。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩を含有する水性インク組成物。

【請求項 8】 フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアルカノールアミン塩、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求項 7 に記載の水性インク組成物。

【請求項 9】 フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアンモニウム塩である請求項 7 又は 8 に記載の水性インク組成物。

【請求項 1 0】 水及び水溶性有機溶剤を含有する請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

【請求項 1 1】 水性インク組成物中の無機塩の含有量が 1 重量%以下である請求項 7 から 1 0 のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

【請求項 1 2】 水性インク組成物がインクジェット記録用である請求項 7 から 1 1 のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

【請求項 1 3】 インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求項 7 から 1 2 のいずれか一項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 1 4】 被記録材が情報伝達用シートである請求項 1 3 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 5】 請求項 7 から 1 2 のいずれか一項に記載の水性インク組成物を含有する容器。

【請求項 1 6】 請求項 1 5 に記載の容器を有するインクジェットプリンタ。

【請求項 1 7】 請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩を有する着色体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なフタロシアニン化合物、その塩及びそれらを含む水性インク組成物及びそれによる着色体に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種カラー記録法の中で、その代表的方法の一つであるインクジェットプリンタによる記録方法はインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。これは、記録ヘッドと被記録材料とが接触しないため音の発生が無く静かであり、また小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。従来、万年筆、フェルトペン等のインク及びインクジェット記録用インクとしては、水溶性染料を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されており、これらの水性インクにおいてはペン先やインク吐出ノズルでのインクが目詰まりを防止するべく一般に水溶性有機溶剤が添加されている。これらの従来のインクにおいては、十分な濃度の画像を与えること、ペン先やノズルの目詰まりを生じないこと、被記録材上での乾燥性がよいこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求される。また形成される画像は十分な耐光性及び耐水性等を有することが要求されている。また、種々の色相のインクが種々の染料から調製されているが、それらのうち黒色インクはモノカラーおよびフルカラー画像の両方に使用される最も重要なインクである。これら黒色インク用の染料として今日まで非常に多くの出願（例えば特開昭55-144067号、特開昭57-207660号、特開昭58-147470号、特開昭59-93766号、特開昭62-190269号、特開昭62-246975号、特開昭63-22867号、特開昭63-33484号、特開平1-93389号、特開平2-140270号、特開平3-167270号、特開平3-200852号、特開平4-359065号、特開平6-172668号、特開平6-248212号、特開平7-26160号、特開平7-268256号等）がされているが、市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。しかし、中でも需要が最も広い黒色について、これらの要求を満たすものがない。一方加工紙での耐光性や、空気中のオゾンなどの影響による、自然退色については、問題が多く、多孔質シリカ、アルミナゾル又は特殊セラミックスなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をカチオン系ポリマーやPVA樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより得られるインクジェットプリント用の各種コート紙での耐光性及び自然退色の改善が強く求められている。しかし、この要求に充分対応可能な黒色色素は現在無い。

#### 【0004】

インクジェット記録用水性インクに用いられる黒色の色素骨格としてはジスアゾ体、トリスアゾ体又はテトラアゾ体等のようにアゾ系が代表的である。しかしアゾ系については耐水性は比較的良好なものがあるが、耐光性は銅フタロシアニン系に代表されるシアン染料に比べ劣る水準である。そのため黒色インクは、性能に優れた複数の色素の混合によるものが一般的である。

本発明は、望ましくは単色でインクジェット記録に適する黒色の色相を有し、且つ記録物の耐光性堅牢度及び自然退色性が顔料系インクに近く、更にバーコード印字等近赤外光の読みとりの可能な黒色色素及び水性黒色インク組成物を提供することを目的とする。

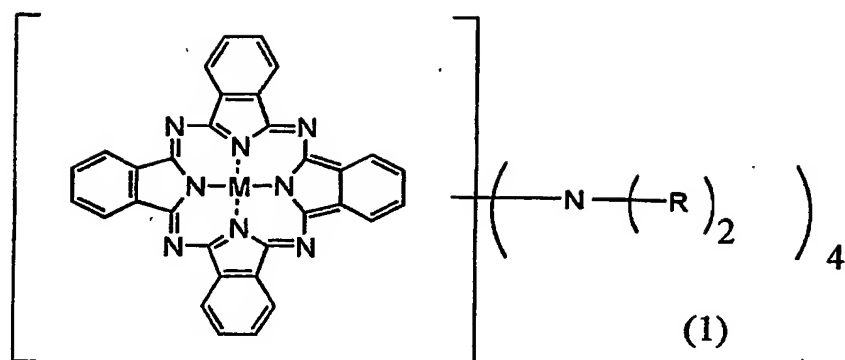
#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

##### (1) 下記一般式(1)

## 【化2】



〔式（１）中、Rは各々独立に、カルボキシエチル基、アシル基または水素原子を表すが、少なくとも１つはアシル基であり、また、少なくとも１つはカルボキシエチル基である。Mは金属原子を表す。〕

で表される、フタロシアニン化合物またはその塩、

（２）Mがニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、鉄またはコバルトである上記（１）に記載のフタロシアニン化合物またはその塩、

（３）前記式（１）中、Rが置換基を有していても良い飽和または不飽和の分岐、鎖状または環状のアルキルカルボニル基、置換基を有していても良い飽和または不飽和の分岐、鎖状または環状のアルキルスルホニル基、置換基を有していても良いベンゾイル基又は置換基を有していても良いスルホニル基からなる群から選ばれた１種のアシル基である請求項１または２に記載のフタロシアニン化合物またはその塩、

（４）金属原子が銅である上記（１）から（３）のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩、

（５）水に対する溶解度が２重量％以上である上記（１）から（４）のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物の塩、

（６）アミノフタロシアニン類に対しアシル化及びカルボキシエチル化を施して得られるフタロシアニン化合物またはその塩、

（７）上記（１）から（６）のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩を含有する水性インク組成物、

(8) フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアルカノールアミン塩、アルカリ金属塩である上記(7)に記載の水性インク組成物、

(9) フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアンモニウム塩である上記(7)又は(8)に記載の水性インク組成物、

(10) 水及び水溶性有機溶剤を含有する上記(7)から(9)のいずれか一項に記載の水性インク組成物、

(11) 水性インク組成物中の無機塩の含有量が1重量%以下である上記(7)から(10)のいずれか一項に記載の水性インク組成物、

(12) 水性インク組成物がインクジェット記録用である上記(7)から(11)のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

(13) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして上記(7)から(12)のいずれか一項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

(14) 被記録材が情報伝達用シートである上記(13)に記載のインクジェット記録方法、

(15) ) 上記(7)から(12)のいずれか一項に記載の水性インク組成物を含有する容器、

(16) 上記(15)に記載の容器を有するインクジェットプリンタ、

(17) ) 上記(1)から(6)のいずれか一項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩を有する着色体に関する。

【0006】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のフタロシアニン化合物(以下、特に断らない限りその塩を含む。)は、フタロシアニン骨格中に、カルボキシエチル基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )を有するアミノ基とアシル基を有するアミノ基の両方(場合によりカルボキシエチル基とアシル基の両者を有するアミノ基)を保有する化合物である。さらに具体的には、フタル酸とニトロフタル酸を任意のモル比で用い、通常の方法でニトロ基を持つフ



タロシアニン化合物を合成した後、公知の方法で還元して得たアミノフタロシアニン類に対し、アシル化、カルボキシエチル化の順に反応を行うか、カルボキシエチル化、アシル化の順で反応を行う事により得られるが、この方法に限定される物ではない。

#### 【0007】

本発明の化合物は、前述の様に、アミノフタロシアニン類をアシル化、カルボキシエチル化の順に反応を行うか、カルボキシエチル化、アシル化の順で反応を行う事により得られる。アシル化を行わなわず、アミノフタロシアニン類のカルボキシエチル化を行った場合、カルボキシエチル化度が高くなるにつれて、色相が赤味に移行し、カルボキシエチル化度が非常に高い場合は、黒色色素の範疇を逸脱してしまう。これに対し本発明におけるように更にアシル化を行った場合、印字した際の色相が、青味に制御され、結果として黒色染料として好ましい物質が得られる。先アシル化を行った場合、アミノフタロシアニン類のアミノ基に対するアシル化剤の量をコントロールすることで、後に行われるカルボキシエチル化の反応部位数（カルボキシエチル化率）の制御が可能で、工業的に生産安定化できる。一方、カルボキシエチル化後にアシル化を行えば、カルボキシエチル化の際に残存したアミノ基を不活性なアシルアミノ基とする事ができ、これを用いてインキ化した際、残存アミノ基とカルボキシエチル基との造塩が回避でき、インクの貯蔵安定性が向上すると考えられる。さらに、アシル化剤として分子内に2個以上のカルボキシル基を保有する化合物の酸無水物等を用いた場合、1分子あたりのカルボキシル基の数を低下させずに、色相青味の色素を得る事ができる利点を有する。

#### 【0008】

本発明の新規なフタロシアニン化合物は、アルカリ水溶液可溶性であり、且つ各種堅牢度も良いことから、新規色素、特に黒色色素若しくは黒色染料として有用である。

#### 【0009】

本発明の化合物の製造方法をさらに詳しく説明する。本発明のフタロシアニン化合物の原料となる、ニトロ基を保有するフタロシアニン化合物は、種々の合成

ルートがあるが、製造コストなどを考慮すると、公知の尿素法による合成方法が好ましい。さらに詳しくは、無置換のフタル酸またはフタルイミドとニトロ基を保有するフタル酸またはフタルイミドを任意のモル比で用い、高沸点溶媒中で、塩化銅、硫酸亜鉛等の所望する中心金属の塩、尿素及びモリブデン酸塩を触媒として用い150℃以上、さらに好ましくは160～220℃の範囲で反応させる事により得られる。本発明のフタロシアニン化合物の中心金属は、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、鉄またはコバルトが好ましく、銅が特に好ましい。

#### 【0010】

反応に用いる高沸点溶剤の例としては、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、スルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリグライムなどが揚げられるがこれらに限定されるものではない。また、溶媒の使用量は、反応系が攪拌可能な流動性を保持できれば良く、フタル酸類とニトロフタル酸類の合計重量の1～10重量倍、さらに好ましくは、2～6重量倍使用される。

#### 【0011】

このようにして合成されたニトロフタロシアニン類は濾過後、アルコール類や、希酸水溶液、希アルカリ水溶液で洗浄しても良く、乾燥後、本発明の化合物の製造に使用される。

#### 【0012】

上記の様にして得られたニトロ基を含むフタロシアニン化合物は、そのニトロ基を還元する事により、アミノ化合物とされる。

還元の方法としては、公知の方法として種々あるが、経済性等を考慮すると、硫化ソーダ、水硫化ソーダなどの還元剤で還元するのが簡便であるが、これに限定されるものではない。

#### 【0013】

具体的には、ニトロフタロシアニン類を水に懸濁した後、ニトロ基当量の1.0～2.0モル倍の還元剤を加え、常温、または100℃以下、好ましくは80℃以下に加熱することにより実施される。また、未還元ของニトロ基が残っていても本発明を実質的に阻害しない限り使用上問題はない。ニトロ基の存在の有無は

得られた化合物のESIマスペクトルを測定することにより確認できる。

#### 【0014】

上記のようにして得られた、アミノフタロシアニン類は、まず、アシル化を行ってから、アクリル酸を付加反応させるか、アクリル酸を付加反応させてからアシル化してもよい。

アシル化反応は、アミノフタロシアニン類を水、あるいはDMF（ジメチルホルムアミド）、NMP（N-メチルピロリドン）、DMI（ジメチルイミダゾリジノン）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、スルホラン、メチルエチルケトン、酢酸などの溶剤中に懸濁、あるいは一部溶解させ、下記する任意のアシル化剤をアミノフタロシアニン類のアミノ基の個数に対し、任意の当量で加え、加熱して行う。アシル化剤が、酸無水物の場合は、付加反応であることから、アミノフタロシアニンと所定の溶剤と酸無水物を加え、数時間加熱攪拌すれば良く、アシル化剤が、酸ハライドの場合は、さらに、ピリジン、トリエチルアミン等の有機系塩基か、苛性ソーダ、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウムなどの無機系塩基を加え中和するが、これら塩基に限定される物ではない。反応温度としては、通常30～120℃、好ましくは50～100℃で加熱する事により反応させることができる。

#### 【0015】

上記のようにして得られたアミノフタロシアニン類のアシル化物は、単離せずにアシル化が終了した反応液にアクリル酸を加えカルボキシエチル化しても良く、また、濾過により単離してからアクリル酸との反応をおこなってもよい。単離せずに反応を行う場合、アシル化が終了した反応液に、アクリル酸がアシル化前のアミノ基の個数に対し通常0.5～50当量、好ましくは1～30当量加え、通常50～120℃、好ましくは、60～100℃で加熱攪拌することにより反応させることができる。また、カルボキシエチル化の際にアクリル酸の重合を回避する目的で、反応系に空気を吹き込みながら反応させたり、メトキノン、ハイドロキノン等の重合禁止剤を併用したりしてもよい。

#### 【0016】

また、単離した場合、そのままのウェットケーキか、乾燥しても良く、これら

アシル化されたアミノフタロシアニン類を、アクリル酸を溶媒として用いるか、水、DMF、NMP、スルホラン、DMI、メチルエチルケトン、酢酸などの基本的にアクリル酸と不活性な溶媒を単独または併用して用い、これにアシル化されたアミノフタロシアニン類を懸濁、または溶解させ、アクリル酸を加えて反応させる。反応温度としては、通常50～120℃、好ましくは60～100℃であり、このとき使用するアクリル酸の量は、アシル化前のアミノ基に対し、0.5当量以上、好ましくは0.5～50当量であるが、特に1～30当量程度が経済的に有利であるが、実質的にアクリル酸が目的に対して充分反応すればよく、これらの方法に限定されるものではない。

## 【0017】

アミノフタロシアニン類に先にアクリル酸を反応させる場合は、先に、アシル化を行う場合と同様に、アミノフタロシアニン類を、アクリル酸を溶媒として用いるか、水、DMF、NMP、スルホラン、DMI、メチルエチルケトン、酢酸などの基本的にアクリル酸と不活性な溶媒を単独または併用して用い、懸濁、または溶解させ、アクリル酸を加えて反応させ、カルボキシエチル化される。

## 【0018】

上記反応物は、単離するか反応液に直接アシル化剤を添加しアシル化される。反応液に直接アシル化剤を添加する場合は、上記反応液にそのままアシル化剤を投入すれば良く、単離する場合は、そのウェットケーキまたは乾燥物を、水、あるいはDMF、NMP、DMI、DMSO、スルホラン、メチルエチルケトン、酢酸などの溶剤中に懸濁、あるいは一部溶解させ、任意のアシル化剤をアミノフタロシアニンのアミノ基の個数に対し、任意の当量で加え、加熱する事により反応させることができる。アシル化剤が、酸無水物の場合は、付加反応であることから、アミノフタロシアニンと所定の溶剤と酸無水物を加え、数時間加熱撹拌すれば良く、アシル化剤が、酸ハライドの場合は、さらに、ピリジン、トリエチルアミン等の有機系塩基か、苛性ソーダ、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウムなどの無機系塩基を加え反応させるが、これら塩基に限定される物ではない。反応温度としては、通常30～120℃、好ましくは50～100℃である。

## 【0019】

本発明のフタロシアニン化合物におけるアシル基は、アシル化剤によって決まり、ジカルボン酸無水物又はトリカルボン酸無水物から誘導される基やアルキルスルホン酸又は芳香族スルホン酸等のスルホン酸又はその塩化物から誘導されるスルホニル基を含む。アシル基としては、置換基を有していても良い飽和または不飽和の分岐、鎖状または環状のアルキルカルボニル基、置換基を有していても良い飽和または不飽和の分岐、鎖状または環状のアルキルスルホニル基、置換基を有していても良いベンゾイル基又は置換基を有していても良いスルホニル基が挙げられ、中でもアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基等の炭素数1～17、好ましくは1～4の飽和又は不飽和アルキルカルボニル基やジカルボキシベンゾイル基等の置換基を有するベンゾイル基が好ましい。

## 【0020】

アシル化剤の使用量は、カルボキシエチル化率やアシル化剤の反応性によって異なり一概には言えないが、式(1)において、全てのRのうち10～30モル% (得られたフタロシアニン化合物に含まれるアシル基であるRの合計モル数/全Rのモル数)、好ましくは12.5～25モル%がアシル基となるようにアシル化剤を使用する。

## 【0021】

アシル化剤の例としては、酸無水物の場合、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水安息香酸、2-スルホ安息香酸無水物等があげられ、酸ハライドの場合としては、アセチルクロライド、プロピオニルクロライド、アクリル酸クロライド、ベンゾイルクロライド、ベンゼンスルホン酸クロライド、トシルクロライド等があげられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0022】

以上の様にして、カルボキシエチル化とアシル化された本発明の化合物は、反

応液から濾過などの方法により単離した後、アルコールなどの有機溶剤で洗浄してから水洗するか、そのまま水洗し、無機分やその他の不純物を除去したのち、乾燥するかそのままのウェットケーキでインキ化される。

## 【 0 0 2 3 】

このようにして得られた本発明の化合物は、通常遊離酸の形やその塩の形で得られる。更に所望する塩にするには、得られた遊離酸または（得られた塩を酸析により遊離酸としたもの）所望の有機又は無機塩基を作用させればよい。有機又は無機の塩基として、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン（好ましくは炭素数 1 ～ 6 のモノ、ジ又はトリ低級アルカノールアミン、より好ましくは炭素数 2 ないし 3 のジアルカノールアミン）、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の水性インク組成物は、本発明のフタロシアニン化合物、好ましくはその水溶性塩（以下、単に両者をフタロシアニン化合物ということもある）を水または水溶性溶媒（水溶性有機溶剤又は水と混和可能な有機溶剤含有水）、好ましくは両者に溶解したものである。水性インク組成物に適する本発明のフタロシアニン化合物の水溶性塩は、通常水に対する溶解度が 2 重量%以上、好ましくは 3 重量%以上、更に好ましくは 5 重量%以上のものであればいずれも使用出来るが、例えば前記化合物を作用させたアルカノールアミン塩、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が好ましく、アンモニウム塩が耐水性の面で特に好ましい効果を奏する場合がある。水性インク組成物の pH は 6 ～ 11 程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば水性インク組成物中で 1 重量%以下、好ましくは 0.1 重量%以下程度である。通常、反応終了後、水溶媒での洗浄により水性インク組成物に適する無機塩の含有量の少ない

本発明のフタロシアニン化合物を得ることが出来るが、更に無機物の少ないフタロシアニン化合物を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又はフタロシアニン化合物の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール等のアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥するなどの方法で脱塩処理すればよい。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の水溶性インク組成物は水を媒体として調製される。本発明のフタロシアニン化合物は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは1～10重量%、更に好ましくは2～8重量%程度含有される。本発明の水溶性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤0～30重量%、インク調製剤0～5重量%含有していても良い。残部は水である。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の水溶性インク組成物は、蒸留水等不純物を含有しない水に、本発明のフタロシアニン化合物及び必要により、下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に本発明の化合物又はその塩を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。

## 【 0 0 2 7 】

水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール（IPA）、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4アルカノール、N，N-ジメチルホルムアミドまたはN，N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド（好ましくはC1～C3低級カルボン酸のN，N-モノ又はジC1～C3アルキルアミド）、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン（N-メチルピロリドン）等のラクタム（好ましくは4～7員環のラクタム）、1，3-ジメチルイミダゾリジン-2-オンまたは1，3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素類（好ましくはC1～C3のアルキル置換基を有していても良い5～6員環の環式尿素）、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトンまたはケトアルコール（好ましくはC3～C6のケトン又はケトアルコール）、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル（好ましく

は5～6員環の環状エーテル)、エチレングリコール、エチレンチオグリコール、1, 2-または1, 3-プロピレングリコール、1, 2-または1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の(C2～C6)アルキレン単位を有するアルキレングリコール又はアルキレンチオグリコールのモノマー、オリゴマーまたはポリマー(ポリアルキレングリコール又はポリアルキレンチオグリコール)、グリセリン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール等のポリオール(好ましくはC1～C6のトリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルカルビトール)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル又はトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの(C1～C4)アルキルエーテル(好ましくは、水酸基を1～3個有するC2～C3の多価アルコールの(C1～C4)アルキルエーテル)、 $\gamma$ -ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等があげられる。

## 【0028】

インク調製剤としては、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤、その他のインク調製用添加剤などがあげられる。

## 【0029】

防腐防黴剤としては、例えば無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等があげられる。

## 【0030】

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを例えば6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例としては、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンな



どのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。特に水酸化アンモニウムで調整した場合、耐水性が優れた印刷物を供給することができる。これは被記録材料に印刷時アンモニウムイオンがアンモニアとして揮発するためと思われる。

## 【0031】

キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン、スルホン化したベンゾトリアゾールなどが挙げられる。染料溶解剤としては、例えばε-カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素などが挙げられる。界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系などの公知の界面活性剤があげられる。

## 【0032】

本発明のインクジェット記録方法の被記録材（基材）としては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオンポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニールピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）や光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えばピクトリコ（商品名、

旭硝子（株）製）、カラーＢＪペーパー、カラーＢＪフォトフィルムシート（いずれも商品名、キヤノン（株）製）、カラーイメージジェット用紙（商品名、シャープ（株）製）、スーパーファイン専用光沢フィルム（商品名、セイコーエプソン（株）製）ピクタファイン（商品名、日立マクセル（株）製）等が挙げられる。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

本発明のインクジェット記録方法は、通常の記録方法、即ち水性インキ組成物に水性インキ組成物からなるインキ滴を、記録信号に応じて吐出させて前記したような被記録材に記録を行う方法において、水性インキ組成物として本発明の水溶性インキ組成物を使用する。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明の水溶性インキ組成物は、本発明のフタロシアニン化合物またはそれと他の１種以上の化合物を含有していても良く、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンプ、または記録法、特にインクジェット印捺法における使用に適する。この場合著しい高濃度及び水、日光、および摩擦に対する良好な耐性を有する高品質の黒色印捺物が得られる。本発明のフタロシアニン化合物は、普通紙更にインクジェット専用紙において一層高い耐水性、耐光性を有する。

#### 【 0 0 3 4 】

本発明の水溶性インキ組成物は水への溶解性が高く貯蔵中沈殿の分離が生じない。また本発明の水溶性インキ組成物をインクジェットプリンタにおいて使用する場合、噴射ノズルの目詰まりが生ずることなく、比較的長い時間（一定の再循環下における使用または断続的に中間的遮断下での使用）においても本発明の水溶性インキ組成物は分解や濃度低下等の物理的性質の変化は生じない。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明の容器は上記の水溶性インキ組成物を含有する。また、本発明のインクジェットプリンタはこの水溶性インキ組成物を含有する本発明の容器がインクタンク部分にセットされたものである。さらに、本発明の着色体は上記の本発明のフタロシアニン化合物またはその塩で、好ましくは上記のインク組成物で着色されたものである。

#### 【 0 0 3 6 】

本発明の水性インク組成物は、JNC（社団法人 日本印刷産業機械工業）の JAPAN Color の標準黒色に近似した理想に近い黒色であり、各種光源下でも安定した黒色を示し、演色性も優れている。また、耐光性及び耐水性の優れた既存のマゼンタ、シアン、イエローと共に用いることで耐光性及び耐水性の優れたカラーの記録物を得ることができる。

## 【0037】

また 本発明のフタロシアニン化合物は、近赤外部に高い吸収をもっているため、近赤外光を読み取りに用いるバーコードなどの印字に適しており、本発明の水性インクは非常に有用である。

## 【0038】

## 【実施例】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、本文中部及び%とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

## 【0039】

## 実施例 1 (PCK-300)

冷却管のついた四つ口フラスコに、テトラアミノ銅フタロシアニン 15 部、トリメリット酸無水物 9 部、DMF 120 部を加えマントルヒーターで 80℃まで昇温し、さらに同温度で 6 時間攪拌した。反応終了後、40℃まで冷却し、これに水 40 部をゆっくり滴下し溶解している目的物を全部析出させたのちヌッチェ濾過を行った。さらに、メタノール 300 部、温水 500 部で洗浄し、取り出しジアミノジアシルアミノ銅フタロシアニン相当の化合物のウェットケーキを得た。

上記のようにして得られた、ジアミノジアシルアミノ銅フタロシアニン相当の化合物のウェットケーキ全量を冷却管のついた四つ口フラスコに、投入し、アクリル酸 120 部、メチルエチルケトン 20 部、ヒドロキノン 0.8 部を加え懸濁し、マントルヒーターで 80℃まで昇温し、さらに同温度で 8 時間攪拌してアミノ基のカルボキシエチル化を行った。反応終了後常温まで冷却し、ヌッチェにて濾過を行い、500 部の水で洗浄及び乾燥を行い、目的の黒色銅フタロシアニン化合物 23 部を得た。

## 【 0 0 4 0 】 ( P C K - 3 0 1 )

## 実施例 2

冷却管のついた四つ口フラスコに、テトラアミノ銅フタロシアニン 15 部、トリメリット酸無水物 4.5 部、DMF 120 部を加えマントルヒーターで 80℃ まで昇温し、さらに同温度で 6 時間攪拌した。反応終了後、40℃ まで冷却し、これに水 40 部をゆっくり滴下し溶解している目的物を全部析出させたのちヌッチェ濾過を行った。さらに、メタノール 300 部、温水 500 部で洗浄し、取り出しトリアミノモノアシルアミノ銅フタロシアニン相当の化合物のウェットケーキを得た。

上記のようにして得られた、トリアミノモノアシルアミノ銅フタロシアニン相当の化合物のウェットケーキ全量を冷却管のついた四つ口フラスコに、投入し、アクリル酸 120 部、メチルエチルケトン 20 部、ヒドロキノン 0.8 部を加え懸濁し、マントルヒーターで 80℃ まで昇温し、さらに同温度で 8 時間攪拌してアミノ基のカルボキシエチル化を行った。反応終了後常温まで冷却し、ヌッチェにて濾過を行い、500 部の水で洗浄及び乾燥を行い、目的の黒色銅フタロシアニン化合物 21 部を得た。

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 3 ( P C K - 3 0 4 )

冷却管のついた四つ口フラスコに、テトラアミノ銅フタロシアニン 34.2 部を含む水ウェットケーキ 180 部、ヒドロキノン 0.2 部、アクリル酸 19.7 部、酢酸 88.6 部、水 134 部、メチルエチルケトン 14 部を加えマントルヒーターで 80℃ まで昇温し、さらに同温度で 16 時間攪拌し、アミノ基のカルボキシエチル化を行い、モノアミノトリカルボキシエチルアミノ銅フタロシアニン相当の化合物とした。反応終了後、40℃ まで冷却しこの反応液にさらに、無水酢酸 11.1 部を加えマントルヒーターで 80℃ まで昇温し、さらに同温度で 5 時間攪拌しアシル化を行った。反応終了後、常温まで冷却し、ヌッチェにて濾過を行い、500 部の水で洗浄及び乾燥を行い、目的の黒色銅フタロシアニン化合物 42 部を得た。

## 【 0 0 4 2 】

## 実施例 4 (PCK-302)

冷却管のついた四つ口フラスコに、テトラアミノ銅フタロシアニン 34.2 部を含む水ウェットケーキ 180 部、ハイドロキノン 0.2 部、アクリル酸 19.7 部、酢酸 88.6 部、水 134 部、メチルエチルケトン 14 部を加えマントルヒーターで 80℃まで昇温し、さらに同温度で 16 時間攪拌し、アミノ基のカルボキシエチル化を行い、モノアミノトリカルボキシエチルアミノ銅フタロシアニン相当の化合物とした。反応終了後、40℃まで冷却しこの反応液にさらに、無水酢酸 51 部を加えマントルヒーターで 80℃まで昇温し、さらに同温度で 5 時間攪拌しアシル化を行った。反応終了後、常温まで冷却し、ヌツチェにて濾過を行い、500 部の水で洗浄及び乾燥を行い、目的の黒色銅フタロシアニン化合物 44 部を得た。

【0043】

## 実施例 5 (PCK-310)

冷却管のついた四つ口フラスコに、テトラアミノ銅フタロシアニン 53.6 部を含む水ウェットケーキ 300 部を水 360 部に充分懸濁し、60℃まで攪拌しながら加熱し、同温度で無水酢酸 9.5 部を滴下した後、同温度で 5 時間攪拌した。ついでヒドロキノン 0.2 部、アクリル酸 95.4 部を加え、80℃まで加熱し、同温度で 12 時間加熱攪拌しモノアセチルアミノトリカルボキシエチルアミノ銅フタロシアニン相当の化合物とした。反応終了後、常温まで冷却し、ヌツチェにて濾過を行い、500 部の水で洗浄及び乾燥を行い、目的の黒色銅フタロシアニン化合物 73 部を得た。

【0044】

上記各実施例で得られたものをアンモニウム塩にした後、濃度を 0.05 g/1000 ml (イオン交換水中) に調整し、UV-2100 型分光光度計 (島津製作所 (株) 製) を用いて測定した吸収スペクトルを図 1 に示す。この吸収スペクトルでも明らかなように、上記実施例 1～5 の化合物は近赤外部に高い吸収を持つことから、近赤外光の読み取りが必要なバーコードなどの印字に最適である。

【0045】

## 実施例 6

## (A) インクの調製

下記組成の液体を調製し、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過する事により各インクジェット用水性インク組成物を得た。また水はイオン交換水を使用した。尚、インク組成物のpHが $\text{pH}=8\sim 10$ 、総量100部になるように水、水酸化アンモニウムを加えた。

【0046】

表 1

実施例 1～5 の化合物	各 5.0 部
ジプロピレングリコール	1.0 部
殺生物剤	0.1 部
防錆剤	0.1 部
界面活性剤	0.1 部
水+水酸化アンモニウム	93.7 部
計	100.0 部

【0047】

## (B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ〔商品名 NEC (株) PICTY80L〕を用いて、普通紙（キャノンプリンタペーパーA4 TLB5A4S 〔キャノン (株) 製〕にインクジェット記録を行った。本発明の水性インク組成物（実施例 1～5 の化合物）の記録画像の色相、耐光試験及び耐水性の結果を表 2 に示す。

【0048】

## 試験例

実施例 7 としてそれぞれ、実施例 6 と同様にして実施例 1～5 の化合物を使用してインクを調製し、インクジェット記録を行い記録画像の色相、耐光試験及び耐水性試験を行った。また、比較例 1 として実際に水溶性インクジェット用黒色素として用いられている、下記式で表される、アゾ系色素の C. I. Direct Black 19（比較例 1）を用い、同様のインク組成で本発明の黒色インクと光学濃度が合うように調整し、インクジェット記録を行い記録画像の色相

、耐光試験及び耐水性試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0 0 4 9】

(C) 記録画像の評価

(1) 色相評価

記録画像の色相、鮮明性：を G R E T A G S P M 5 0 (商品名、G R E T A G (株) 製) を用いて測色し、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  値を算出した。

(2) 耐光試験

カーボンアークフェードメーター (スガ試験機 (株) 製) を用い、記録画像に 2 0 時間照射した。判定級は、J I S L - 0 8 4 1 に規定されたブルースケールの等級に準じて判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差 ( $\Delta E$ ) を測定した。

(3) 耐水性

バーコード状に印字した後 2 4 時間経過した用紙 (普通紙) を用い、水の中に約 2 0 秒間浸漬したのち引き上げてそのまま乾燥し、白場への色素の滲みを観察する。

判定基準

◎ 滲み全くなし

× 相当滲みあり

以上の (1) ~ (3) の結果を表 2 に示した。

【0 0 5 0】

【表 1】

表 2

	色相			耐光性 判定値 ( $\Delta E$ )	耐水性
	$L^*$	$a^*$	$b^*$		
実施例 1 の化合物インク	32.7	-5.9	-2.1	4 級以上(1.21)	◎
実施例 2 の化合物インク	31.5	-2.9	-1.0	4 級以上(0.51)	◎
実施例 3 の化合物インク	37.9	-4.6	-1.0	4 級以上(1.32)	◎
実施例 4 の化合物インク	33.4	-6.8	-3.0	4 級以上(1.21)	◎
実施例 5 の化合物インク	31.4	-2.8	-2.0	4 級以上(0.94)	◎
比較例 1 の化合物インク	33.06	-0.5	-0.2	4 級以上(0.54)	×

(比較例 1 インク印字物はブロンジングあり)

【0 0 5 1】

表 2 より、本発明の色素（実施例 1 ～ 5 の化合物）を用いたインクは、単色で黒色の色相を有しており、耐光性、耐水性も極めて良好である。一方比較例 1 の色素のインクは耐光性は良好であるが、印字物がブロンジングを生じること及び耐水性が相当不良である。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

本発明のフタロシアニン化合物は水溶解性に優れ、新規な色素として有用であり、通常黒色を示し、黒色色素として使用される。又、このフタロシアニン化合物を使用した本発明の水性インク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明の水性インク組成物をインクジェット記録用の黒色インクとして使用した印刷物は耐光性に優れ、その品質は顔料に近く、マゼンタ、シアン及びイエロー染料と共に用いることで耐光性及び耐水性に優れたインクジェット記録が可能である。更に印刷面は理想に近い黒色であり、演色性も優れている。従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用黒色インクに極めて有用である。また近赤外部に高い吸収をもっていることから、近赤外光の読み取りに用いるバーコード等の印字としても非常に有効である。

【図面の簡単な説明】

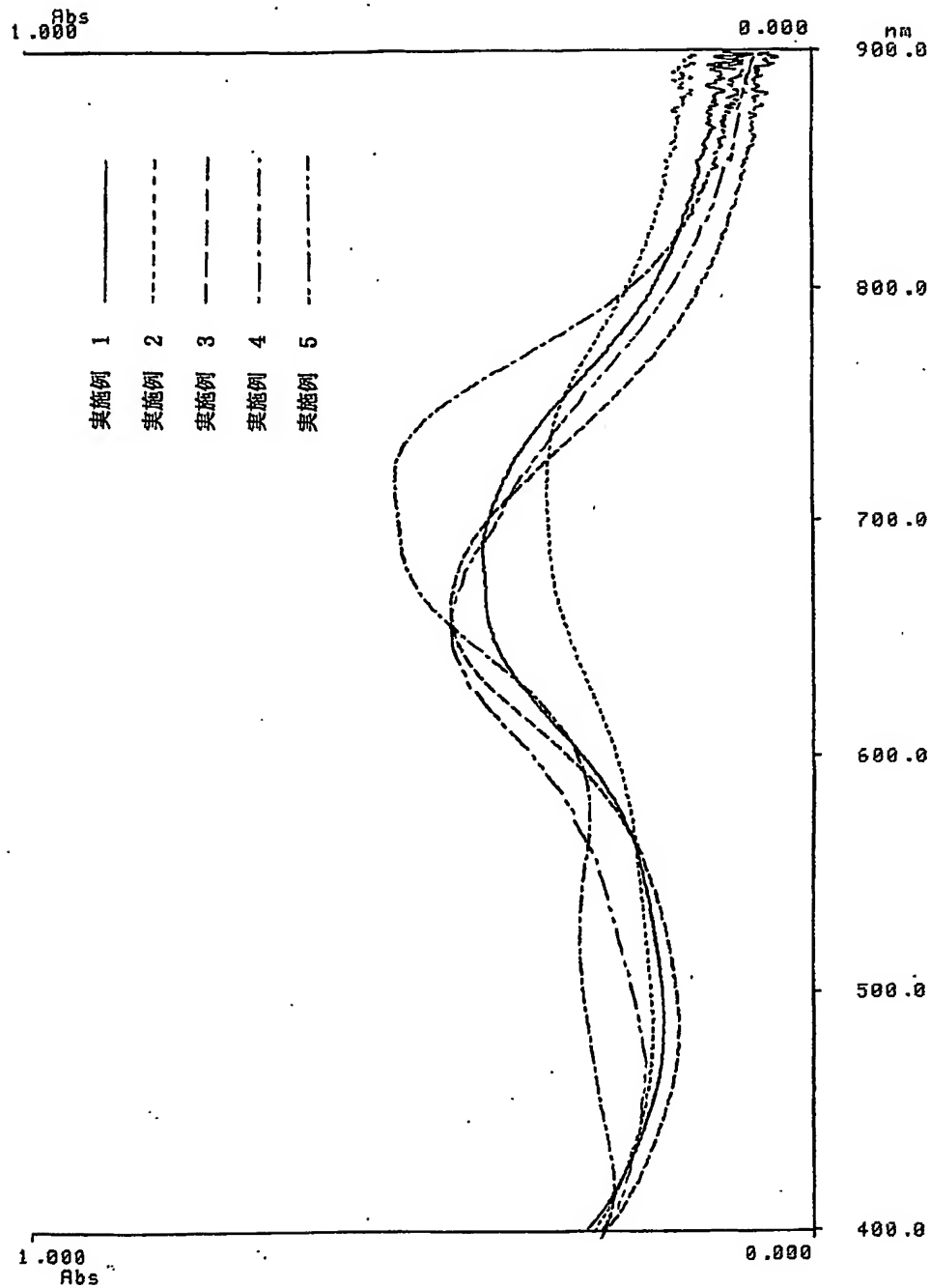
【図 1】

本発明の実施例 1 ～ 5 で得られた化合物の分光光度計による可視～赤外吸収スペクトル図



【書類名】 図面

【図 1】



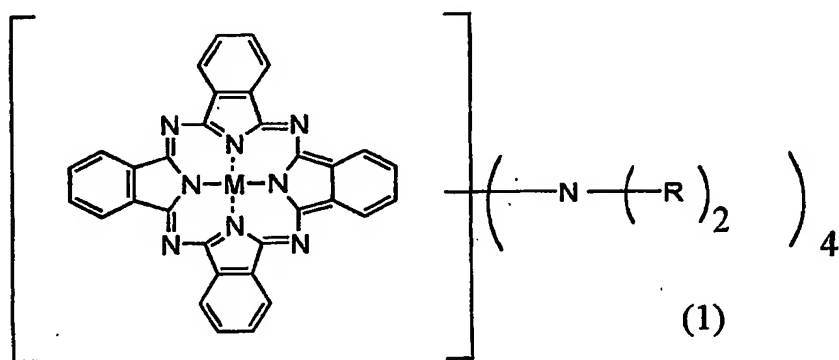
【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐光性及び耐水性良好で、赤外、可視部に吸収を持つ黒色フタロシアニン化合物と、これを用いたインクジェット用インキ組成物を提供すること。

【解決手段】式(1)

【化1】



〔式(1)中、Rは各々独立に、カルボキシエチル基、アシル基または水素原子を表すが、少なくとも1つはアシル基であり、また、少なくとも1つはカルボキシエチル基である。Mは金属原子を表す。〕

で表される、フタロシアニン化合物またはその塩。

【選択図】なし

特2002-062281

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-062281
受付番号	50200320069
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月 8日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 3月 7日

次頁無

特2002-062281

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名 日本化薬株式会社